

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C10M 161/00

(11) 공개번호 특2001-0013710
(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-1999-7011725	(87) 국제공개번호	WO 1998/56880
(22) 출원일자	1999년12월11일	(87) 국제공개일자	1998년12월17일
번역문제출일자	1999년12월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/08499		
(86) 국제출원출원일자	1998년04월28일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 마일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 사이프라스 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국 싱가포르		
(30) 우선권주장	873,405 1997년06월12일 미국(US)		
(71) 출원인	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드		
	미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200		
(72) 발명자	와츠레이몬드프레드릭		
	미국뉴저지주07853롱벨라록스포드라인7		
	진델버거데이빗에드워드		
	미국텍사스주77619그로브즈위트비래인68600파트먼트10		
	코니쉬크리스토퍼윌리엄		
	미국뉴저지주08512크랜베리체힐라인10		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사청구 : 있음

(54) 향상된 점성 및 열림 방지 성질을 갖는 동력 전달 유체

요약

본 발명은 다량의 윤활유; 및 (a) 약 175,000 원자 질량 단위 이하의 분자량을 갖는 점도 저질제, 및 (b) 선택된 마찰 저질제를 포함하는 첨가제 배합물을 포함하는 향상된 동력 전달 유체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명자

기술분야

본 발명은 특히 향상된 점도 제어 및 열림 방지 내구성(anti-shudder durability)을 갖는 자동 장치용 전동 유체를 수득하기 위해 동력 전달 유체의 성질을 향상시키는 조성을 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

자동차 기술이 진보함에 따라 자동 변속기는 그 설계가 더욱 정교해지고 있다. 이러한 설계 변화는 자동차의 작동성(operability), 신뢰성 및 연료 경제성을 향상시키고자 하는 필요성에서 비롯된 것이다. 자동차 제작자들은 전세기적으로 자동차 피로중 기간 및 자동차의 서비스 간격을 증가시키고 있다. 이는 자동 변속기 및 자동 장치용 전동 유체(automatic transmission fluid; ATF)가 장기간 동안 유지되지 않으면서도 신뢰할 수 있게 작업하도록 설계되어야 함을 의미한다. 유체의 경우, 이는 더욱 긴 배유 간격을 의미한다. 특히 저온에서 자동차 작동성을 향상시키기 위해, 제작자들은 -40°C에서 유체 점도를 위한 엄격한 규제를 받아야 한다. 더욱 긴 배유 간격 및 더욱 가혹한 작업 조건을 견디기 위해, 제작자들은 ATF의 내산성을 위한 규제를 강화시키고 유체가 변속기에 전달해야 하는 내마모성의 정도를 증가시켰다. 자동차의 연료 경제성을 향상시키고 토크 컨버터에서 에너지 손실을 감소시키기 위해, 제작자들은 유체 마찰성의 매우 정확한 제어를 필요로 하는 연속적으로 미끄러지는 토크 컨버터 플러치를 사용한다. 더욱 양호한 신뢰성, 긴 서비스 수명 및 양호한 변속기 제어를 위한 요구되는 통상적인 요소는 유체의 점성이다.

변속기 설계자에 의해 사용되는, 전반적인 자동차 연료 경제성을 향상시키는 한가지 방법은 토크 컨버터를 "록킹(locking)"할 수 있는 플러치 메커니즘을 토크 컨버터 안으로 구축하는 것이다. "록킹"이란 토크 컨버터의 구동 부재 및 피동 부재 사이에 상대적인 움직임을 제거하여 어떠한 에너지도 유체 결합시 손실되지 않도록 하는 것이다. "록킹" 또는 "록-업" 플러치는 고속 주행시 손실된 에너지를 회복할 때 매우 효과적이다. 그러나, 저속으로 사용될 때는 자동차 작동은 거칠어지고 엔진 진동은 구동 트레인을

통해 전달된다. 거친 작동 및 엔진 진동은 운전자에게 허용되지 않는다.

자동차가 맞물린 토크 컨버터 플러치와 함께 작동될 수 있는 시간의 비중이 길수록, 자동차 연료 효율이 더욱 커진다. "미끄럼(slipping)" 또는 "연속 활주(sliding) 방식"으로 작동하는 제 2 세대 토크 컨버터 플러치가 개발되었다. 이러한 장치는 많은 명칭을 갖지만, 통상적으로는 연속적인 미끄럼 토크 컨버터 플러치로서 칭한다. 이들 장치와 록-업 플러치 사이의 차이는 통상적으로 10 내지 100 rpm의 상대적인 속도로 토크 컨버터의 구동 부재와 피동 부재 사이에 어느 정도의 상대적인 움직임을 허용한다는 점이다. 이러한 느린 속도의 미끄럼 방식은 미끄러짐 플러치가 진동 댐퍼(damper)로서 작동하기 때문에, 자동차 성능을 향상시킬 수 있다. "록-업"형 플러치는 약 50 mph 이상의 주행 속도에서 사용되는 반면, "미끄럼"형 플러치는 25 mph만을 넘는 속도에서 사용되며, 더 많은 손실 에너지를 상당히 회복할 수 있다. 자동차 제작자들에게 이들 장치가 주목을 받는 것은 이러한 특징 때문이다.

저온(예: -40°C)에서 ATF의 점도를 낮추면 주변 온도에서 자동 변속기 성능이 향상되고, ATF에서 내마모 첨가제의 양을 증가시키면 내마모성이 더욱 좋아지고, 마찰 개질제의 현명한 선택에 의해 더욱 양호한 마찰 제어가 수득될 수 있다는 것은 이미 공지되어 있다. 그러나, 본 발명에 의해, 점도 개질제 분자량 및 특정 마찰 개질제를 적절히 선택하여 사용함으로써, 저온 작동성, 서비스 수명, 및 ATF의 마찰 제어가 동시에 향상될 수 있다는 것을 발견하였다.

점도 개질제 분자량을 정확하게 선택하면, 유체가 제작자에 의해 부과된 고온 점도 규제를 만족시키는 동시에 엄격한 저온 점도 한계를 만족시킬 수 있다. 고온 점도는 또한 유체역학적 및 탄성유체역학적 마모 체제에서 마모성을 제어하는 것으로 공지되어 있다. 고온(예: 100°C 및 150°C), 저전단율(즉, 1 내지 200 sec^{-1}) 및 고전단율(예: $1 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$)에서 높은 초기 점도는 유체역학적 윤활 상황에서 마모성을 제어해 준다. 유체가 이러한 점도를 사용 후에도 고전단율 및 저전단율에 유지하는 능력 역시 중요하다. 고온 및 저전단율에서 높은 초기 점도는 변속기 작동성에 중요하다. 고온 및 저전단율에서 높은 점도는 고압에서 유체 유출을 제어한다. 이는 변속기 자체로부터의 누출은 아니며 변속기 제어 시스템에서 밀봉 장치 및 밸브 주변에서 고압(예: 830 kPa(120 psi))에서의 누출이다. 변속기의 전자 제어가 아무리 정교하다 하더라도, 유체가 밸브 몸체에서 가압하에 누수되면, 변속기는 적절히 작동하지 않을 것이다. 이는, 이들 장치의 제어가 플러치 액츄에이팅(actuating) 압력에서 정교한 변동을 통해 이루어지기 때문에, 미끄럼 토크 컨버터 플러치를 사용하는 변속기 장치에서 특히 중요하다.

본 발명에 의해, 선택된 마찰 개질제의 존재하에 점도 개질제의 분자량을 주의깊게 선택하면, 상기 ATF의 성질이 동시에 향상될 수 있다는 것을 발견하였다. 점도 개질제의 분자량이 너무 낮으면, 고온에서 필요한 점도를 생성하기 위해 요구되는 점도 개질제의 양이 너무 많다. 이는 비경제적일 뿐만 아니라 결국은 저온에서 점도 상승을 유발하며, 더욱 낮은 -40°C 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)를 만족시키기가 불가능하지는 않더라도 어렵게 만든다. 점도 개질제의 분자량이 너무 높으면, 서비스중에 기계적 전달 한 사회에 의해 열화되어 중합체에 의해 기여된 고온 점도가 상실되어 변속기 장치가 마모되거나 내부 누출되기 쉽다. 충분한 고분자량 중합체를 첨가하여 필요한 "사용된 오일 점도"를 수득하면 유체의 저온 브룩필드 점도가 상승하고, 가능하게는 구체화된 최대 점도를 초과한다.

본 발명의 특징을 나타내는 유체가 매우 양호한 저온 유동성(예: -40°C 에서 브룩필드 점도 $\leq 15,000$ 센티포아즈(cP))을 가져야 하므로, 윤활유 기재 오일을 주의 깊게 선택해야 한다. 매우 정제된 특정 광유를 사용하면 배합자들이 합성 물질을 포함하지 않으면서 목적하는 브룩필드 점도를 달성할 수 있다. 그러나, 더욱 열등한 저온 특성을 갖는 기재 오일을 사용하면, 합성 기재 오일을 함유하는 윤활유를 사용해야 한다.

연속적 미끄럼 토크 컨버터 플러치는 이와 함께 사용된 자동 장치용 전동 유체상에 매우 정확한 마찰 규제를 부과한다. 유체는 매우 양호한 마찰대 속력 관계를 가져야 하며, 즉 마찰은 항상 속도가 증가함에 따라 증가해야 한다. 속도가 증가함에 따라 마찰이 감소되면, 자가-여기 진동 상태(self-exciting vibrational state)가 구동라인에 설정될 수 있다. 이러한 현상을 통상 "스틱-슬립(stick-slip)" 또는 "동적 마찰 진동"으로 칭하고, 그 자체로 자동차에서 "떨림" 또는 저속 진동(dnf) 분명히 나타낸다. 플러치 진동은 운전자에게는 매우 못마땅한 현상이다. 자동차가 진동 또는 떨림없이 작동할 수 있도록 하는 유체는, 우수한 "떨림 방지" 성질을 가진다고 일컬어 진다. 유체는, 새 유체인 경우에, 우수한 마찰력대 속력 관계를 유지해야 할 뿐만 아니라, 변속기 장치의 수명이 될 수 있는 유체의 수명에 대한 이러한 마찰 특성을 보유해야만 한다. 자동차내의 떨림 방지 성능의 장기화는 일반적으로 "떨림-방지 내구성"으로서 지칭된다. 본 발명에서 언급하는 것은 바로 이러한 양태의 유체마찰성능이다.

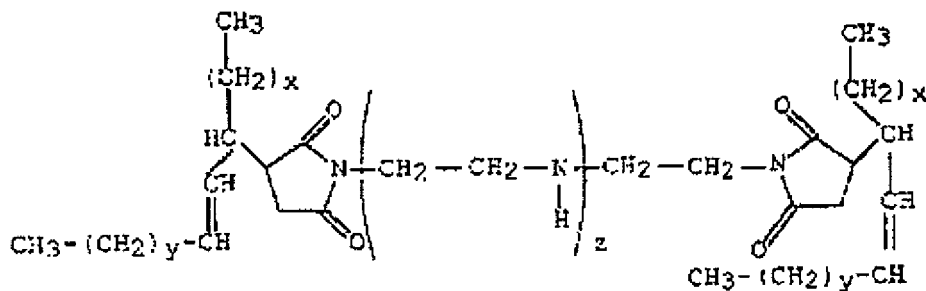
본 발명에 의해, 미성질제화된 알케닐 치환된 속산산 무수물(및 이들의 포화된 알킬 유사체)를 폴리마민과 함께 반응시킴으로써 제조된 특정 화합물이 과염기(overbased) 금속성 청정제와 함께 사용될 때 떨림 방지 내구성을 연장시키는 문제점을 위한 유일한 해결책을 제공한다(참조: 1997년 4월 21일자 출원된 미국 특허원 제 837,639 호). 본 발명에 의해 이들 마찰 개질제가 향상된 점도 성질을 갖는 유체에 사용되면, 전반적으로 상당히 향상된 성능을 갖는 자동 장치용 전동 유체가 수득됨을 발견하였다.

발명의 요약

본 발명은

다량의 윤활유, 및 (a) 약 175,000 원자 질량 단위 이하의 분자량을 갖는 점도 개질제, 및 (b) 하기 화학식 1의 마찰 개질제를 포함하는 소량의 첨가제 배합물을 포함하고;

20,000 센티포아즈 이하의 -40°C 브룩필드 점도를 갖는 동력 전달 유체 조성물에 관한 것이다.



상기 식에서,

x 및 y는 그 합계가 1 내지 30인 독립된 정수이고, z는 1 내지 10의 정수이다.

본 발명의 또 다른 양태는 윤활유 및 상기 언급한 첨가제 배합물의 혼합물로부터 제조된 생성물을 포함하는 동력 전달 유체 조성물이다. 또 다른 실시양태는 상기 설명한 소량의 첨가제 배합물을 윤활유 안에 도입시킴을 포함하는, 동력 전달 조성물의 저온 작동성 및 펄림 방지 내구성을 향상시키기 위한 방법이다.

특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 또한 금속성 청정제를 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 조성물은 윤활유, 점도 개질제 및 마찰 개질제를 필요로 한다.

(a) 윤활유

본 발명에서 유용한 윤활유는 천연 윤활유이거나, 또는 천연 윤활유와 합성 윤활유의 혼합물로부터 유도된다. 적절한 윤활유는 또한 합성 왁스 및 슬랙 왁스(slack wax)의 이성질체화에 의해 수득된 베이스스톡(basestock) 뿐만 아니라 방향족, 및 원유의 극성 성분을 (용매 처리보다는)가수소열분해함으로써 생성된 베이스스톡을 포함한다. 일반적으로, 천연 윤활유는 100°C에서 점도가 약 1 내지 약 40mm/sec(cSt)인 동점도를 갖고, 합성 윤활유는 만약 존재한다면 100°C에서 약 1 내지 약 100mm/sec(cSt)인 동점도를 가질 것이다. 일반적인 적용을 위해서는 윤활유 베이스스톡 또는 베이스스톡 혼합물이 100°C에서 약 1 내지 약 40 mm/sec(cSt), 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 8 mm/sec(cSt), 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 6 mm/sec(cSt)의 점도를 가져야 한다.

천연 윤활유로는 동물성 오일, 식물성 오일(예: 카스토르(castor) 오일 및 라드(lard) 오일), 석유 오일, 광유 및 석탄 또는 협탄에서 유도된 오일을 들 수 있다. 바람직한 천연 윤활유는 광유이다.

본 발명에 적합한 광유로는 모든 통상적인 광유 베이스스톡을 포함한다. 이것은 화학 구조적으로 나프텐계 또는 파라핀계 물질을 포함하는 오일 뿐만 아니라, 종래의 분류방법으로 산, 알칼리 및 점도 또는 그 밖의 사양(예: 알루미늄 플로라이드)를 사용하여 정제된 오일을 포함하거나, 예를 들어 폐물, 미산화물, 푸르푸랄, 디폴로디에틸 에테르 등과 같은 용매를 사용하여 용매 추출함으로써 생성된 추출 오일일 수도 있다. 이들은 수소화처리되거나 수소화정제되거나, 냉각 또는 촉매작용 탈납에 의해 탈납되거나, 가수소열분해될 수도 있다. 광유는 천연 조질의 공급원으로부터 제조될 수도 있거나 그밖의 정제 방법의 이성질체화 왁스 물질 또는 잔류물로 구성될 수도 있다.

특히 유용한 부류의 광유는 가혹하게 수소처리되거나 가수소열분해된 광유이다. 이들 과정은 광유를 수소화 촉매의 존재하에 승온에서 매우 높은 수소압까지 노출시킨다. 일반적인 가공 조건은 수소화형 촉매에 걸쳐 300 내지 450°C의 범위의 온도에서 인치당 약 3000 파운드(psi)의 수소압을 포함한다. 이러한 과정은 황 및 질소를 윤활유로부터 제거하고 공급원료에 존재하는 임의의 알킬렌 또는 방향족 구조물을 포화시킨다. 결과는 매우 양호한 내산화성 및 점도 지수를 갖는 기재 오일이다. 이들 공정의 제 2 단계는 공급재료의 저분자량 구성요소, 즉 왁스가 선형으로부터 분지형 구조로 이성질체화되어, 상당히 향상된 저온 특성을 갖는 가공된 기재 오일을 제공한다는 것이다. 이들 수소처리된 기재 오일을 이어서 추가로 탈납하거나 촉매적으로 또는 통상적인 수단에 의해 탈납하여 예외적인 저온 유동성을 부여한다. 상기 공정중 하나 이상에 의해 제조된 윤활 기재 오일의 시판종인 예는 셰브론 RLOP(Chevron RLOP), 페트로-카나다 P65(Petro-Canada P65), 페트로 캐나다 P100, 유공 리미티드(Yukong, Ltd.), 유베이스 4(Yubase 4), 임페리얼 오일 캐나다 MXT(Imperial Oil Canada MXT) 및 셸 XHVI 5.2(Shell XHVI 5.2)이다.

전형적으로, 광유의 100°C에서의 동점도는 2.0mm/s(cSt) 내지 10.0mm/s(cSt)일 것이다. 바람직한 광유의 100°C에서의 동점도는 2 내지 6mm/s(cSt)이고, 가장 바람직하게는 100°C에서의 동점도가 3 내지 5mm/s(cSt)이다.

합성 윤활유는 탄화수소 오일 및 할로-치환된 탄화수소 오일, 예컨대 올리고머화된 올레핀, 중합된 올레핀 및 상호중합된 올레핀(예: 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 이소부틸렌 공중합체, 염소화된 폴리올레핀, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센) 등, 및 이들의 혼합물); 알킬벤젠(예: 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디(2-에틸헥실)벤젠 등); 폴리페닐(예: 비페닐, 테트라페닐, 알킬화된 폴리페닐

등) 및 알칼리화된 디페닐 에테르, 알칼리화된 디페닐 설폰아이드 뿐만 아니라 그들의 유도체, 유사체 및 이의 동종체 등을 포함한다. 상기 합성 오일의 부류로부터의 바람직한 오일은 α -올레핀의 올리고머, 특히 1-데센의 올리고머이다.

합성 윤활유는 또한 알칼린 옥사이드 중합체, 상호중합체, 공중합체 및 이의 유도체를 포함하며, 여기서, 알칼리 하이드록실기는 에스테르화 반응, 에테르화 반응 등에 의해 변형되었다. 상기 합성 오일의 부류의 예로는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 중합반응에 의해 제조된 폴리옥시알킬렌 중합체; 이를 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에테르(예컨대, 1000의 평균 분자량을 갖는 메틸-폴리이소프로필렌 글리콜 에테르, 1000 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜의 디페닐 에테르); 및 이의 모노- 및 폴리카복실릭 에스테르(예컨대, 아세탄산 에스테르, 혼합된 C₄-C₈ 지방산 에스테르 및 테트라에틸렌 글리콜의 C₁₂ 옥소산 디에스테르)가 있다.

합성 윤활유의 다른 적합한 부류는 디카복실산(예: 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산 및 알케닐 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바르산, 푸마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬말론산, 알케닐 말론산 등)와 다양한 알콜(예: 부틸알콜, 헥실 알콜, 도데실 알콜, 2-에틸헥실 알콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에테르, 프로필렌 글리콜 등)의 에스테르를 포함한다. 이들 에스테르의 특징에는 디부틸 아디페이트, 디(2-에틸헥실) 세바케이트, 디-n-헥실 푸마레이트, 디옥틸 세바케이트, 다이소옥틸 아젤레이트, 다이소데실 아젤레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 디에스테르, 및 세바르산 1몰을 테트라에틸렌 글리콜 2몰 및 2-에틸헥사노산 2몰 등과 반응시킴으로써 형성된 에스테르 복합체를 포함한다. 상기 합성 오일의 부류로부터의 오일의 바람직한 유형은 C₄-C₁₂ 알콜의 아디페이트이다.

합성 윤활유로서 유용한 에스테르는 또한 C₄-C₁₂ 모노카복실산 및 폴리에틸 및 폴리올 에테르(예: 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨 등)로부터 제조된 에스테르를 포함한다.

구소-기재 오일(예: 폴리알릴-, 폴리아릴-, 폴리알콕시-, 또는 폴리아릴옥시-실록산 오일 및 실리콘에이트 오일)은 합성 윤활유의 다른 유용한 부류를 포함한다. 이들 오일은 테트라에틸 실리콘에이트, 테트라미소 프로필 실리콘에이트, 테트라-(2-에틸헥실) 실리콘에이트, 테트라-(4-메틸-2-에틸헥실) 실리콘에이트, 테트라-(p-3급-부틸페닐) 실리콘에이트, 헥사-(4-메틸-2-페톡시)-디실록산, 폴리(메틸)실록산 및 폴리(메틸페닐)실록산 등을 포함한다. 다른 합성 윤활유는 인-함유 산(예: 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 및 데실포스폰산의 디에틸 에스테르), 중합체성 테트라하이드로푸란, 폴리- α -올레핀 등을 포함한다.

윤활유는 정제된 오일, 재정제된 오일 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 비정제된 오일은 추가의 정제 또는 처리없이 천연 공급원 또는 합성 공급원(예: 석탄, 혈암, 또는 타르 모래 역청(瀝青))으로부터 직접 수득된다. 비정제된 오일의 예로는 레토르트(retorting) 작업으로부터 직접 수득된 혈암 오일, 중류로부터 직접 수득된 석유 오일, 또는 에스테르화 방법으로부터 직접 수득된 에스테르 오일이 있으며, 이후에 이들 각각은 추가의 처리없이 사용된다. 정제된 오일은 하나 이상의 정제 단계로 처리되어 하나 이상의 성질을 개선시키는 것을 제외하고 비정제된 오일과 유사하다. 적합한 정제 기법은 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있는 증류법, 수소처리법, 탈납법, 용매 추출법, 산 추출법 또는 염기 추출법, 여과법 및 침투추출법(percolation)을 포함한다. 재정제된 오일은 정제된 오일을 수득하는데 사용된 방법과 유사한 방법으로 사용된 오일을 처리함으로써 수득된다. 이들 재정제된 오일은 또한 재생되거나 재가공처리된 오일로서 공지되어 있으며, 종종 이미 사용된 첨가제 및 오일 분해 생성물을 제거하기 위한 기법에 의해 추가로 가공된다.

일반적으로, 본 발명에서 사용된 윤활유는 천연 윤활유이다. 합성 윤활유 배이스톡이 사용되면, 바람직하게는 폴리- α -올레핀, 모노에스테르, 디에스테르, 폴리올에스테르, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직한 합성 윤활유는 폴리- α -올레핀이다.

(b) 점도 개질제

본원에서 유용한 적절한 점도 개질제는 본 발명의 장점인 점도 및 전단 안정성(저온 작동성)을 수득하기 위해 약 175,000 원자 질량 단위(atomic mass unit: amu) 이하, 바람직하게는 약 150,000 원자 질량 단위 이하, 가장 바람직하게는 약 140,000 원자 질량 단위 이하의 분자량을 갖는다. 비록 본 발명의 장점을 수득할 수 있는 점도 개질제의 분자량에 정확한 한이 있는 것은 아니지만, 분자량은 일반적으로 약 20,000 내지 약 175,000, 바람직하게는 약 20,000 내지 약 150,000 및 가장 바람직하게는 약 30,000 내지 약 140,000 amu이다. "원자 질량 단위"란 탄소원자 질량(12)의 1/12로서 정의되는 원자 질량의 공지된 척도이다.

본 발명의 목적을 위해 본원에서 사용하는 "분자량"이란 용어는 예를 들면 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량평균분자량을 말한다. 또한 본 발명의 목적을 위해 분자량이란 용어는 "실제 분자량" 및 "유효 분자량" 모두를 포함하고자 한다. "실제"라는 용어는 하나의 점도 개질제가 사용될 때를 말하며, 따라서 하나의 점도 개질제만이 사용될 때 분자량은 점도 개질제의 실제 분자량이다. "유효 분자량"이란 용어는 하나 이상의 점도 개질제가 사용되어 본 발명의 장점을 달성할 때를 말한다. 유효 분자량은 각각의 개별적인 점도 개질제의 분자량 분포를 합산하여 계산하고 개별적인 점도 개질제의 실제 분자량에 점도 개질제 혼합물의 중량 분율을 곱함으로써 결정된다.

적절한 점도 개질제는 하이드로카빌 중합체 및 폴리에스테르를 포함한다. 적절한 하이드로카빌 중합체의 예는, 예를 들면 직쇄 또는 분지쇄, 지방족, 방향족, 알킬-방향족 또는 지환족인 α -올레핀 및 내부 올레핀을 비롯한 2개 이상의 C₂ 내지 C₁₀ 단량체, 예를 들면 C₂-C₈ 올레핀의 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 빈번하게 점도 개질제는 에틸렌과 C₄ 내지 C₈ 올레핀의 공중합체이고, 특히 바람직한 것은 에틸렌과 프로필렌의 공중합체이다. 다른 중합체, 예를 들면 폴리이소부틸렌, C₆ 이상의 α -올레핀의 단독중합체 및 공중합체, 폴리프로필렌, 스티렌과 예를 들면 이소프렌 및/또는 부타디엔의 수소화된 중합체, 공중합

제 및 삼원공중합체가 사용될 수 있다.

더욱 구체적으로는, 본 발명에서 정도 개질제로서 적절한 다른 하이드로카빌 중합체는 수소화된 또는 부분적으로 수소화된 단독중합체, 및 공역화된 디엔 및/또는 모노비닐 방향족 화합물과 선택적으로 α -올레핀 또는 저급 알켄, 예를 들면 C_4 내지 C_{10} α -올레핀 또는 저급 알켄의 랜덤, 테이퍼(tapered), 스타(star) 또는 블록 상호중합체(삼원공중합체, 사원공중합체 등)로서 설명될 수 있는 것을 포함한다. 공역 디엔은 이소프렌, 부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 및/또는 이들의 혼합물, 예를 들면 이소프렌 및 부타디엔을 포함한다. 모노비닐 방향족 화합물은 비닐 디- 또는 폴리-방향족 화합물, 예를 들면 비닐 나프탈렌, 또는 비닐 모노-, 디- 및/또는 폴리-방향족 화합물을 포함하지만, 바람직하게는 모노비닐 모노 방향족 화합물(예: 스티렌 또는 스티렌의 α -탄소원자 또는 환 탄소에서 치환된 알릴화된 스티렌(예를 들면 α -메틸스티렌, o-, m-, p-메틸스티렌, 에틸스티렌, 프로필스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 이소부틸스티렌, t-부틸스티렌, 예를 들면 p-t-부틸스티렌))를 포함한다. 또한 비닐크실렌, 메틸메틸스티렌 및 에틸비닐스티렌이 포함된다. 이러한 랜덤, 테이퍼 및 블록 공중합체에서 선택적으로 포함되는 α -올레핀 및 저급 알켄은 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 이소부틸렌 및 이들의 중합체 및 공중합체를 포함한다. 당해 기술분야의 숙련인들에게 공지된 바와 같이, 이들 랜덤, 테이퍼, 및 블록 공중합체는 상대적으로 소량, 즉 약 5중량% 미만의 비닐 피리딘, 비닐 락탐, 메타크릴레이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 비닐 스테아레이트 등의 그 밖의 공중합가능한 단량체를 포함한다.

구체적인 예는 부타디엔 및/또는 이소프렌의 랜덤 중합체 및 이소프렌 및/또는 부타디엔 및 스티렌의 중합체를 포함한다. 일반적인 블록 공중합체는 폴리스티렌-폴리이소프렌, 폴리스티렌-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리메틸렌, 폴리스티렌-에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리비닐 사이클로헥산-수소화 폴리이소프렌, 및 폴리비닐 사이클로헥산-수소화 폴리부타디엔을 포함한다. 테이퍼 중합체는 당해 기술분야의 숙련인들에게 공지된 방법에 의해 제조된 선택 단량체의 중합체를 포함한다. 스타 중합체는 일반적으로 핵 및 이러한 핵에 결합된 중합체성 팔 부분을 포함하고, 이러한 팔 부분은 공역화된 디엔 및/또는 모노비닐 방향족 단량체의 단독중합체 또는 상호중합체로 구성된다. 일반적으로, 지방족 불포화도 약 80% 이상 및 스타 중합체의 방향족 불포화도 약 20%가 수소화반응에 의해 환원된다.

이러한 수소화된 중합체 또는 상호중합체를 기재하고 있는 특허의 대표적인 예는 미국 특허 제 3,312,621 호, 제 3,318,813 호, 제 3,630,905 호, 제 3,668,125 호, 제 3,763,044 호, 제 3,795,615 호, 제 3,835,053 호, 제 3,838,049 호, 제 3,965,019 호, 제 4,358,565 호 및 제 4,557,849 호를 포함한다.

적절한 하이드로카빌 중합체는 에틸렌 15 내지 90중량%, 바람직하게는 30 내지 80중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 70중량%, 및 하나 이상의 C_4 내지 C_{10} α -올레핀, 바람직하게는 C_4 내지 C_{10} α -올레핀 10 내지 85중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 60중량%를 함유하는 에틸렌 공중합체이다. 필수적인 것은 아니지만, 이러한 공중합체는 바람직하게는 X-선 및 시차 주사 열량계로 측정시 25중량% 미만의 결정도를 갖는다. 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체가 가장 바람직하다. 공중합체를 제조하기 위해 프로필렌 대신으로 적절하거나 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 제조하기 위해 에틸렌 및 프로필렌과 함께 사용되는 그 밖의 α -올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등을 포함하고; 또한 분지형 α -올레핀, 예를 들면 4-메틸펜트-1-엔, 4-메틸헥스-1-엔, 5-메틸헥트-1-엔, 4,4-디메틸펜트-1-엔, 및 6-메틸헥트-1-엔 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

에틸렌, C_4 내지 C_{10} α -올레핀, 및 비공역 디올레핀의 삼원공중합체, 사원공중합체 등 또는 이러한 올레핀의 혼합물이 또한 사용된다. 비공역 디올레핀의 양은 일반적으로, 존재하는 에틸렌 및 α -올레핀의 혼합물 기준으로 약 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 7중량%, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 6 중량%이다.

바람직한 정도 개질제는 폴리에스테르, 가장 바람직하게는 에틸렌성 불포화된 C_4 내지 C_6 모노- 및 디-카복실산(예: 메타크릴산 및 아크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산 등)의 폴리에스테르이다.

사용될 수 있는 불포화된 에스테르의 예는 탄소수 1 이상 및 바람직하게는 탄소수 12 내지 20의 지방족 포화된 모노 알콜의 에스테르(예: 대실 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 세틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트 등 및 이들의 혼합물)를 포함한다.

그 밖의 에스테르는 C_4 내지 C_{10} 지방산 또는 모노카복실산의 비닐 알콜 에스테르, 바람직하게는 포화된, 예를 들면 비닐 아세테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 올레레이트 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비닐 알콜 에스테르와 불포화된 산 에스테르의 공중합체, 예를 들면 비닐 아세테이트와 디알릴 푸마레이트의 공중합체가 또한 사용된다.

에스테르는 불포화된 에스테르 1몰당, 또는 불포화된 산 또는 산 무수물 1몰당 다른 불포화된 단량체, 예를 들면 올레핀, 즉 C_4 - C_{10} 지방족 또는 방향족 올레핀 0.2 내지 5몰과 함께 공중합될 수 있다. 예를 들면, 스티렌과, 알콜 및 아민으로 에스테르화된 말레산 무수물의 공중합체는 공지되어 있다[참조: 미국 특허 제 3,702,300 호].

이러한 에스테르 중합체는 중합가능한 불포화된 질소-함유 단량체와 그래프트되거나 에스테르 공중합되어 정도 개질제에 분산성을 부여할 수 있다. 분산성을 부여하기 위한 적절한 불포화된 질소-함유 단량체의 예는 탄소수 4 내지 20의 단량체(예: 아미노 치환된 올레핀(예: p-(β -디메틸아미노에틸)스티렌); 중합가능한 에틸렌성 불포화된 치환체를 갖는 염기성 질소-함유 헤테로사이클, 예를 들면 비닐 피리딘 및 비닐 알릴 피리딘(예: 2-비닐-5-에틸피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 3-메틸-5-비닐피리딘, 4-메틸-2-비닐피리딘, 4-에틸-2-비닐피리딘, 2-부틸-5-비닐피리딘 등)를 포함한다. N-비닐 락탐이 또한 적절하며, 예를 들면 N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐피페리돈이다.

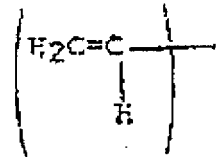
비닐 피롤리돈이 바람직하고 예로서 N-비닐피롤리돈, N-(1-메틸비닐)피롤리돈, N-비닐-5-메틸피롤리돈, N-비닐-3,3-디메틸피롤리돈, N-비닐-5-에틸피롤리돈 등이 있다.

폴리에스테르 중합체에 분산성을 부여하기 위한 제 2 방법은 주쇄상에 카복실산 잔기를 통과시키는 것이다. 이는 에스테르 또는 아마이드와 특정 질소 함유 알콜 및 아민을 형성함으로써 달성될 수 있다. 이러한 분산성 중합체를 제조하기 위해 유용한 화학약품의 예는 3-(N,N-디메틸아미노)프로판아민, 3-(N,N-디메틸아미노)프로판올, N-(3-아미노프로필)모르폴린, N-(3-하이드록시프로필)모르폴린, 트리에틸렌테트라민 및 테트라에틸렌펜타민이다. 에스테르 또는 아마이드 결합은 불포화산 또는 에스테르의 중합반응 전에 또는 연속적으로 제조될 수 있다. 이는 에스테르교환반응 또는 아마이드교환반응에 의해 용이하게 수행될 수 있다. 바람직한 물질은 3-(N,N-디메틸프로필) 잔기를 함유하는 것이다.

사용된 점도 개질제의 양은 매우 넓고 본 발명의 실행에 중요한 것은 아니다. 이러한 양은 조성물의 점도를 개질하기 위해 유효하기만 하면 된다. 그러나, 일반적으로 점도 개질제는 점도 개질제가 폴리메타크릴레이트, 즉 바람직한 점도 개질제일 때, 가공된 조성물에 3 내지 15중량%의 양, 바람직하게는 4 내지 10중량%의 양으로 존재한다.

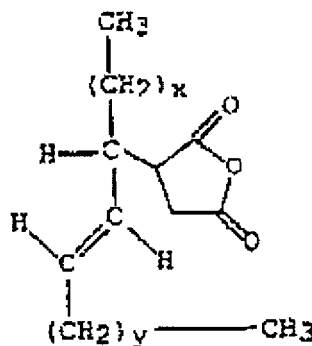
(c) 마찰 개질제

화학식 I의 화합물을 제조하기 위한 출발 성분은 말레산 무수물 및 내부 올레핀, 즉 말단에서 불포화되지 않은 올레핀으로부터 제조된 이성질체화된 알케닐 숙신산 무수물이고 따라서 일반식



의 잔기를 함유하지 않는다. 내부 올레핀은 반응 혼합물 안으로 그대로 도입될 수 있거나 α -올레핀을 동일반응계에서 고온에서 이성질체화 촉매에 노출시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 물질을 제조하기 위한 방법은 미국 특허 제 3,382,172 호에 기술되어 있다. 이성질체화된 알케닐 치환된 숙신산 무수물은 하기 화학식 II에 나타난 구조를 갖는다:

화학식 II



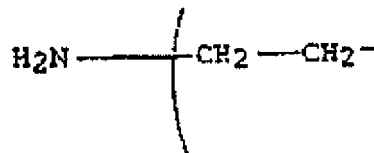
상기 식에서,

x 및 y는 그 합계가 1 내지 30인 독립된 정수이다.

바람직한 숙신산 무수물은 선형 α -올레핀과 산 촉매의 이성질체화하고 이어서 말레산 무수물과의 반응에 의해 생성된다. 바람직한 α -올레핀은 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코산, 또는 이들 물질의 혼합물이다. 기술된 생성물은 또한 동일한 탄소수 8 내지 20의 내부 올레핀으로부터 제조될 수 있다. 본 발명을 위한 바람직한 물질은 1-테트라데센($x + y = 9$), 1-헥사데센($x + y = 11$) 및 1-옥타데센($x + y = 13$), 또는 이들의 혼합물로부터 제조된 것이다.

이어서 이성질체화된 알케닐 숙신산 무수물은 하기 화학식 III의 폴리아민과 추가로 반응된다:

화학식 III



상기 식에서,

는 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다.

이는 통상적인 폴리메탈렌 아민이다. z 가 1일 때 물질은 디메탈렌 트리아민이고, z 가 2일 때 물질은 트리메탈렌 테트라아민이고, z 가 3일 때, 물질은 테트라메탈렌 펜타아민이고, z 가 3보다 큰 생성물에 대해 생성물은 통상적으로 "폴리아민" 또는 PAMI라 칭한다. 본 발명의 바람직한 제품은 디메탈렌 트리아민, 트리메탈렌 테트라아민, 테트라메탈렌 펜타아민 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

이성질체화된 알케닐 숙신산 무수물(II)은 일반적으로 2:1 몰비로 아민과 반응하여 모든 1급 아민이 숙신 이미드로 지배적으로 전환되게 한다. 종종 소량의 이성질체화된 알케닐 숙신산 무수물(화학식 I)이 사용되어 모든 1급 아민이 확실히 반응하였다. 반응 생성물은 화학식 I과 같다.

화학식 I의 다숙신이미드는 당해 기술분야에 공지된 많은 기술에 의해 추가로 후처리될 수 있다. 이들 기술은, 이에 한정되는 것은 아니지만, 분산화, 말레인화, 인산, 아민산 및 황산과 같은 무기산으로의 산 처리를 포함한다. 이들 방법의 내용은 예를 들면 미국 특허 제 3,254,025 호, 제 3,502,677 호, 제 4,686,054 호 및 제 4,857,214 호에서 발견될 수 있다.

마찰 개질제의 또 다른 유용한 유도체는 화학식 I 및 II의 이성질체화된 알케닐기가 수소화되어 그 포화된 알킬 유사체를 제조한 것이다. 화학식 I 및 II의 포화된 형태는 또한 상기 설명한 바와 같이 후처리될 수 있다.

본 발명에 사용된 마찰 개질제의 양은 넓게 변할 수 있고 본 발명에서 중요한 것은 아니다. 사용된 양은 조성물의 마찰 특성을 개질시키기엔 효율적이지만 하면 된다. 일반적으로 이러한 양은 가공된 유체의 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 7중량%, 및 가장 바람직하게는 3 내지 6중량%이다.

본 발명의 화학식 I의 화합물을 제조하는 예가 다음에 나타나 있다. 이들 예는 설명을 위한 것이며, 본 발명을 설명된 구체적인 내용에 제한하고자 함이 아니다.

제조예

예-FM-1

기계적 교반기, 질소 스위프(sweep), 딥 스타크 트랩(Dean Starke trap) 및 컨덴서가 장착된 1ℓ 용량 등 큰 바닥 플라스크 안에 미소-옥타데세닐숙신산 무수물(딕시 케미칼 캠퍼니(Dixie Chemical Co.)로부터 수득된 ODS-A) 952 g(1.00 몰)을 넣었다. 느린 질소 스위프를 개시하고, 교반을 시작하고 물질을 130°C까지 가열하였다. 즉시 시판중인 테트라메탈렌펜타아민 87 g(0.46 몰)을 딥 튜브(dip tube)를 통해 고온 교반된 미소-옥타데세닐숙신산 무수물에 서서히 첨가하였다. 혼합물의 온도를 150°C까지 증가시키고 이를 2 시간 동안 유지하였다. 이러한 가열 기간중에, 물 8 mL(미론 수율치의 50%)를 딥 스타크 트랩 안에 수거하였다. 플라스크를 냉각시켜 생성물을 수득하였다. 수율: 427 g; 질소%: 7.2.

예 FM-2

다음 물질 및 양을 사용한 것을 제외하고는 예 FM-1의 절차를 반복하였다: 미소-옥타데세닐숙신산 무수물 458 g(1.3 몰) 및 디메탈렌트리아민 61.5 g(0.6 몰). 회수된 물은 11 mL이었다. 수율: 505 g; 질소%: 4.97.

예 FM-3

다음 물질 및 양을 사용한 것을 제외하고는 예 FM-1의 절차를 반복하였다: 미소-헥사데세닐숙신산 무수물(딕시 케미칼 캠퍼니로부터 시판중인 ASA-100) 324 g(1.0 몰) 및 테트라메탈렌펜타아민 87 g(0.46 몰). 회수된 물은 9 mL이었다. 수율: 398 g; 질소%: 8.1.

예 FM-4

예 FM-1의 생성물 925 g(1.0 몰) 및 나프테닉 기재 오일 300 g(엑손 케미칼 캠퍼니(Exxon Chemical Co.)로부터 시판중인 넥톤-37(Necton-37))를 가열 맨틀, 상부 교반기, 질소 스위프 및 컨덴서가 장착된 2ℓ 용량 플라스크에 넣었다. 혼합물의 온도는 80°C까지 상승하였고, 교반을 개시하고 질소 스위프를 개시하였다. 여기에 고온 용액 말레인산 무수물 98 g(1.0 몰)을 약 20분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 온도가 150°C까지 상승되었고 여기서 3시간 동안 유지하였다. 생성물을 냉각시키고 여과하였다. 수율: 1315 g; 질소%: 5.2.

예 FM-5

실시에 FM-1의 생성물 925 g(1.0 몰) 및 나프테닉 기재 오일 140 g(엑손 케미칼 캠퍼니(Exxon Chemical Co.)로부터 시판중인 넥톤-37) 및 소포제 DC-200 1g을 가열 맨틀, 상부 교반기, 질소 스위프, 딥 스타크 트랩 및 컨덴서가 장착된 2ℓ 용량 플라스크에 넣었다. 용액을 80°C까지 가열하고 분산 62 g(1.0 몰)를 첨가하였다. 혼합물을 140°C까지 가열하고 여기서 3시간 동안 유지하였다. 이러한 가열 기간중에, 물 3 mL을 딥 스타크 트랩에서 수거하였다. 생성물을 냉각시키고 여과하였다. 수율: 1120 g; 질소%: 6.1; 분소%: 0.9.

(d) 금속성 형성제

가장 최선의 결과는 조성물이 금속성 형성제를 함유할 때 수득된다. 본 발명의 조성물의 금속-합유 형성제의 예는 다음 산성 물질(또는 이의 혼합물) 하나 이상과 알칼리 또는 알칼리 토금속의 유용성 중성 또는 과염기 염이다:

(1) 설펡산, (2) 카복실산, (3) 살리실산, (4) 알킬 페놀, (5) 황화 알킬페놀, (6) 하나 이상의 직접 탄소-인 결합을 특징으로 하는 유기 인산. 이러한 유기 인산은 올레핀 중합체(예: 1,000의 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌)를 인화 제제(예: 삼염화인, 옥살화인, 오황화인, 삼염화인 및 황, 백인 및 황 할라이드, 또는 포스포리티오익 콜로라이드)로 처리하여 제조된 것을 포함한다. 비공 결합, 독성 및 환경적 관점으로부터 이러한 산의 바람직한 염은 나트륨, 칼륨, 리튬, 칼슘 및 마그네슘의 염이다. 본 발명에 유용한

바람직한 양은 칼슘 또는 마그네슘의 중성 또는 과염기 염이다.

유용성 중성 금속-합유 청정제는 청정제중에 존재하는 산성 잔기의 양과 관련된 금속의 화학량론적인 양을 함유하는 청정제이다. 따라서, 일반적으로 중성 청정제는 그 과염기 반대이온과 비교했을 때 낮은 염기성을 가질 것이다. 이러한 청정제를 형성하는데 사용되는 산성 물질은 카복실산, 살리실산, 알릴페놀, 셀폰산, 황화 알릴페놀 등을 포함한다.

금속성 청정제와 관련된 "과염기"란 용어는 금속이 유기 라디칼보다 화학량론적 다량으로 존재하는 금속 염을 지정하기 위해 사용된다. 과염기 염을 제조하기 위해 통상적으로 사용되는 방법은 산과, 금속 중성화 제제(예: 금속 산화물, 하이드록사이드, 탄산염, 중탄산염, 또는 황화물)의 화학량론적 과량의 용액 용액을 약 50°C의 온도에서 가열하는 단계, 및 생성물을 여과하는 단계를 포함한다. 과량의 금속의 도입을 보조하기 위해 중성화 단계에서 "촉진제"를 사용하는 것이 공지되어 있다. 촉진제로서 유용한 화합물의 예는 페놀 물질(예: 페놀, 나프톨, 알릴페놀, 티오페놀, 황화 알릴페놀, 및 포름알데히드와 페놀 물질의 혼합 생성물); 알콜(예: 메탄올, 2-프로판올, 옥탄올, 셀로솔브 알콜, 카르비톨(Carbitol) 알콜, 에틸렌 글리콜, 스테아릴 알콜, 및 사이클로헥실 알콜); 및 아민(예: 아닐린, 페닐렌 디아민, 페놀디아민, 페놀-β-나프틸아민 및 도데실아민)을 포함한다. 염기 염을 제조하기 위한 특히 효과적인 방법은 산과 과량의 염기성 알칼리 토금속 중성 제제 및 하나 이상의 알콜 촉진제와 혼합하는 단계, 및 60 내지 200°C와 같은 온도에서 혼합물을 탄소화하는 단계를 포함한다.

적절한 금속-합유 청정제의 예는 이에 한정되는 것은 아니지만, 이러한 물질의 중성 및 과염기 염(예: 리튬 페네이트, 나트륨 페네이트, 칼륨 페네이트, 칼슘 페네이트, 마그네슘 페네이트, 황화 리튬 페네이트, 황화 나트륨 페네이트, 황화 칼륨 페네이트, 황화 칼슘 페네이트 및 황화 마그네슘 페네이트(각각 방향족기는 하나 이상의 지방족기를 가져서 탄화수소 가용성을 부여한다); 리튬 셀포네이트, 나트륨 셀포네이트, 칼륨 셀포네이트, 칼슘 셀포네이트 및 마그네슘 셀포네이트(각각의 셀폰산 잔기는 방향족 핵에 부착되고 하나 이상의 지방족 치환체를 통상적으로 함유하여 탄화수소 가용성을 부여한다); 리튬 살리실레이트, 나트륨 살리실레이트, 칼륨 살리실레이트, 칼슘 살리실레이트 및 마그네슘 살리실레이트(방향족 잔기는 통상적으로 하나 이상의 지방족 치환체에 의해 치환되어 탄화수소 가용성을 부여한다); 탄소수 10 내지 2,000의 가수분해된 황화인 올레핀 또는 가수분해된 황화인 알콜 및/또는 탄소수 10 내지 2,000의 지방족-치환된 페놀 화합물의 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘 염; 지방족 카복실산 및 지방족 치환된 지방족 카복실산의 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘 염; 및 많은 그 밖의 유사한 유용성 유기산의 알칼리 및 알칼리 토금속 염)를 포함한다. 2개 이상의 상이한 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 중성 또는 과염기 염의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 2개 이상의 상이한 산의 혼합물의 중성 및/또는 과염기 염(예: 하나 이상의 과염기 칼슘 셀포네이트와 함께 하나 이상의 과염기 칼슘 페네이트)이 또한 사용될 수 있다.

공지된 바와 같이, 과염기 금속성 청정제는 일반적으로 과염기량의 무기 염기를 바람직하게는 미세 분산액 또는 콜로이드성 현탁액 형태로 함유하는 것으로 간주된다. 따라서 금속성 청정제에 적용된 바와 같은 "유용성"이란 용어는 무기 염기가 존재하는 금속성 청정제를 포함하고자 하고, 이러한 청정제가 기재 표면으로 혼합될 때 마치 오일에 완전히 적체적으로 용해된 것처럼 거동하는 한, 그 용어의 의미에 엄격히 맞도록 완전히 또는 실제로 유용성일 필요는 없다.

결론적으로, 본원에서 언급한 바와 같은 다양한 금속성 청정제는 종종 소위 유기산 염을 함유하는 중성, 염기성 또는 과염기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이다.

유용성 중성 및 과염기 금속성 청정제 및 알칼리 토금속-합유 청정제의 제조를 위한 방법이 또한 당해 기술분야에 공지되어 있으며 하기 특허 문헌에 상세히 설명되어 있다: 미국 특허 제 2,001,108 호, 제 2,081,075 호, 제 2,095,538 호, 제 2,144,078 호, 제 2,163,622 호, 제 2,270,183 호, 제 2,292,205 호, 제 2,335,017 호, 제 2,399,877 호, 제 2,416,281 호, 제 2,451,345 호, 제 2,451,346 호, 제 2,485,861 호, 제 2,501,731 호, 제 2,501,732 호, 제 2,585,520 호, 제 2,671,758 호, 제 2,616,904 호, 제 2,616,905 호, 제 2,616,906 호, 제 2,616,911 호, 제 2,616,924 호, 제 2,616,925 호, 제 2,617,049 호, 제 2,695,910 호, 제 3,178,368 호, 제 3,367,867 호, 제 3,496,105 호, 제 3,629,109 호, 제 3,865,737 호, 제 3,907,691 호, 제 4,100,085 호, 제 4,129,589 호, 제 4,137,184 호, 제 4,187,740 호, 제 4,212,752 호, 제 4,617,135 호, 제 4,647,387 호 및 제 4,880,550 호.

본 발명에 사용된 금속성 청정제는 경우에 따라 알칼리 토금속의 유용성 분산화 중성 및/또는 과염기 알칼리일 수 있다. 분산화 금속성 청정제를 제조하는 방법은 예를 들면 미국 특허 제 3,480,548 호, 제 3,679,584 호, 제 3,629,381 호, 제 3,909,691 호, 제 4,965,003 호 및 제 4,965,004 호이다.

본 발명에 사용하기 위한 바람직한 금속성 청정제는 과염기 황화 칼슘 페네이트, 과염기 칼슘 셀포네이트 및 과염기 마그네슘 셀포네이트이다.

사용된 금속성 청정제의 양은 넓게 변화하고 본 발명의 실행에서 중요하지는 않다. 이러한 양은 조성물의 청정제를 개질화하기 위해 효과적이거나 하면 된다. 그러나, 일반적으로, 가공 유체의, 0.01 내지 2.0중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1.0중량% 및 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.5중량%이다.

당해 기술분야에 공지된 그 밖의 첨가제는 ATF에 첨가될 수 있다. 이들 첨가제는 분산제, 내마모제, 산화방지제, 부식 억제제, 청정제, 극압제 등을 포함한다. 이는 일반적으로 하기 문헌에 개시되어 있다[참조: "Lubricant Additives", C.V.Smalheer 및 R.Kennedy Smith, 1967, pp.1-11 및 미국 특허 제 5,389,273 호, 제 5,326,487 호, 제 5,314,633 호, 제 5,256,324 호, 제 5,242,612 호, 제 5,198,133 호, 제 5,185,090 호, 제 5,164,103 호, 제 4,855,074 호 및 제 4,105,571 호].

이들 첨가제의 대표적인 양은 다음과 같이 요약된다:

첨가제	범위(중량%)	바람직한 범위(중량%)
부식 억제제	0.01-3	0.02-1

산화방지제	0.01-5	0.2-3
분산제	0.10-10	2-5
소포제	0.001-5	0.001-0.5
청정제	0.01-6	0.01-3
내마모제	0.001-5	0.2-3
밀봉부 팽윤제(seal swellant)	0.1-8	0.5-5

적합한 분산제는 하이드로카빌 숙신아미드, 하이드로카빌 숙신아미드, 하이드로카빌 치환된 숙신산의 혼합된 에스테르/아미드, 하이드로카빌 치환된 숙신산의 하이드록시메스테르, 및 하이드로카빌 치환된 페놀, 포름알데하이드 및 폴리아민의 만니히(Mannich) 축합 생성물을 포함한다. 이들 분산제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

바람직한 분산제는 알케닐 숙신아미드이다. 이들은 여러 특허 문헌에 기재된 바와 같은 다양한 아민 또는 아민 유도체를 사용하여 제조된 아크릴릭 하이드로카빌 치환된 숙신아미드를 포함한다. 인의 무기산(또는 이의 무수물)로 처리된 알케닐 숙신아미드 및 분산화 제제를 사용하는 것이 또한 본 발명의 조성물에 사용하기에 적절하며, 이는 불소-탄성중합체 및 규소-함유 탄성중합체로서 이러한 물질로부터 제조된 탄성중합체상 밀봉제와 더욱 상용가능하기 때문이다. 폴리이소부테닐 숙신산 무수물 및 알릴렌 폴리아민(예: 트리에틸렌 테트라아민 또는 테트라에틸렌 펜타아민)으로부터 제조된 폴리이소부테닐 숙신아미드(이때, 폴리이소부테닐 치환체는 500 내지 5000, 바람직하게는 800 내지 2500, 가장 바람직하게는 1000 내지 2000의 수평균 분자량을 갖는 폴리이소부텐으로부터 유도된다)가 특히 적합하다. 분산제는 당해 기술분야에 공지된 많은 시약으로 후처리될 수 있다(참조: 미국 특허 제 3,254,025 호, 제 3,502,677 호 및 제 4,857,214 호).

적절한 산화방지제는 아민형 및 페놀형 산화방지제이다. 아민형 산화방지제의 예는 페닐- α -나프틸아민, 페닐- β -나프틸아민, 디페닐아민, 비스-알킬화 디페닐아민(예: p,p'-비스(알킬페닐)아민)(이때 알킬기는 각각 탄소수 8 내지 12이다)를 포함한다. 페놀성 산화방지제는 입체 장애된 페놀(예: 2,6-디-t-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-t-부틸페놀 등) 및 비스-페놀(예: 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀)) 등이다.

본 발명의 첨가제 농축물은 점도 개질제, 마찰 개질제 및 그 밖의 목적하는 첨가제를, 천연 및/또는 합성 윤활유로, 농축물을 다양한 적절한 천연 및/또는 합성 오일에 첨가함으로써, 생성된 유체가 목적하는 농도로 성분 각각을 함유하도록 하는 상대적인 비율로 함유한다. 따라서 목적하는 최종 조성물이 함유에 비해 소량의 합성 오일을 함유하면, 농축물은 합성 오일을 윤활유로서 함유할 수 있다. 농축물은 일반적으로 25 내지 100중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중량%, 가장 바람직하게는 75 내지 90중량%의 점도 개질제, 마찰 개질제, 그 밖의 목적하는 첨가제, 및 합성 및/또는 천연 오일을 함유한다.

점성

윤활성 유체의 점성은 통상적으로 그 성능을 특성화하기 위한 이들 용도의 조건과 유사한 다양한 조건하에 측정된다. 일반적으로, 윤활성 유체의 점도는 "새로운", 즉 신선한 또는 사용되지 않은 조건, 및 사용된, 즉 전단된 조건에서 고전단율(예: $1 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$) 및 저전단율(예: 0 내지 $2 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$)에서 측정된다. 사용된 유체는 새로운 유체를 구체적인 회수로, 즉 표 1a 및 표 1b에 기록된 바와 같이 40회로 연료 주입기를 통과시킴으로써 생성된다.

낮은 주변 온도에서 작동체의 향상된 작동이 목적이기 때문에, -40°C 에서 브룩필드 점도가 본 발명의 모든 실시양태에서 15,000 cP보다 크지 않은 것이 바람직하다. 다음 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 것이며 본 발명의 범주를 한정하는 것으로 이해해서는 안된다.

시험예

자동 장치용 전동 유체의 열림 방지 내구성을 평가하기 위한 어떠한 표준화된 시험이 이제까지는 없었다. 몇가지 시험 방법이 공개된 문헌에 개시되었다. 이러한 방법은 모두 특정 세트의 조건에서 시험 유체에 합성된 마찰 디스크를 연속적으로 미끄러뜨리는 공통 주제를 갖고 있다. 예비 설정 간격으로, 유체의 마찰대 속력 특성이 결정된다. 이들 시험을 위한 공통의 실패 기준은 $d\mu/dV$ (속력에 따른 마찰계수의 변화) 속력 증가가 음수일 때, 즉 속력 증가가 낮은 마찰계수를 생성할 때이다. 이후 설명하는 유사한 방법은 본 발명의 조성을 평가하기 위해 사용되었다.

열림 방지 내구성 시험 방법

표준 시험 헤드가 장착된 SAE No. 2 시험 기계를 변형하여 시험 유체가 외부 일정한 온도 수용기로부터 시험 헤드 및 백(back)까지 계산되었다. 시험 헤드는 마찰 디스크 및 미끄러지는 토크 컨버터 플러치(미러한 조립은 플러치 팩으로서 칭한다)를 대표하는 2개의 강 분리판을 삽입함으로써 제조한다. 2개의 시험 유체를 32 cm(5 인치) 구라 쿠폰과 함께 가열된 욕조 안에 넣는다. 작은 펌프는 시험 유체를 수용조로부터 시험 헤드까지 한바퀴 순환시킨다. 수용조 안의 유체를 145°C 까지 가열하면서 시험 헤드를 통해 순환시키고 공기 50 mL/분을 시험 헤드에 공급한다. SAE No. 2 기계 구동 시스템을 시작하고 시험판을 180 rpm으로 회전하면서 플러치 팩에 어떠한 압력도 가하지 않았다. 이러한 시운전 기간을 1시간 동안 계속한다. 1시간 말기에 5개의 마찰계수(μ)대 속력을 측정하였다. 이어서 각각 13,500 주율의 동적 결합을 6회 수행한 후 정적 분리 마찰을 측정한다. 일단 이러한 데이터를 수집하면 내구성 사이클이 개시된다.

내구성 사이클을 대략 1시간의 단위로 수행한다. 각각의 1시간에, 시스템은 50분 동안 155°C , 180 rpm, 및 10kg/cm^2 으로 "미끄러진다". 미끄럼 50분 말기에 13,500 주율의 동적 결합을 20회 수행한다. 이러한 절차를 3회 이상 반복하고 4시간 내구성 사이클을 제공한다.

4시간 말기에, 5 μ 대 속력 측정을 120°C에서 수행한다. 유체를 위한 $d\mu/dV$ 를 세번재, 네번재 및 다섯번재 μ 대 속력 측정을 평균값으로써 계산하고 1.2 m/sec에서 μ 가로부터 0.35 m/sec에서 μ 가를 빼고 이를 속도 차이 0.85 m/s로 나누어 계산한다. 편의상, 이 수에 1000을 곱하여 이를 정수로 전환한다. 유체는 $d\mu/dV$ 가 -3에 이를 때, 뿔링 방지 보호 작용을 잃는 것으로 생각되었다. 결과를 "고장이 발생하기까지의 시간"으로 보고하였다. 뿔링 방지 내구성을 가지지 않는 몇 가지 상업적인 ATF를 이러한 시험 방법에 의해 평가하였다. 이들은 15 내지 25의 "고장이 발생하기까지의 시간"을 나타내었다.

5개의 ATF 유체 제형을 혼합하여 상기 설명한 필요한 점성을 만족시킨다. 유체 제형 1 내지 5는 동일한 기본 첨가제 패키지를 사용하는데, 이는 무회 분산제, 산화방지제, 극압제, 부식 억제제 및 마찰 개질제를 함유한다. 이들 유체 제형의 배합물을 적절한 실험 결과와 함께 표 1a 및 표 1b에 나타낸다. 유체 제형 1 내지 4는 종래의 발명의 요구치를 만족시킨다. 이는 상기 제조예에서 설명한 바와 같이, 예 FM-1의 마찰 개질제를 함유한다. 유체 제형(5)는 예 FM-1의 마찰 개질제를 함유하지 않고 유체 제형(5)가 비교실시에로서만 포함된다는 것을 제외하고는 본 발명의 모든 기준을 만족시킨다.

도 1에 나타낸 결과는, 적절한 분자량(약 175,000 amu 미만)의 속력 개질제를 사용하는 유체 제형 1 내지 5에서, 새로운 유체나 사용된 유체가 모두 우수하고 바람직한 점도 인자를 갖는다는 것, 즉 2×10^4 및 $2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ 의 전단율로 측정될 때 150°C에서 2.6 cP보다 항상 크고 6.8 mm/sec보다 큰 동점도(ASTM D 445에 의해 측정시)를 갖는다는 것을 제시한다. 또한, 본 발명의 마찰 개질제와 금속성 첨정제를 모두 함유하는 유체, 즉 유체 제형 1 내지 4는 비교실시예, 즉 이들 물질을 함유하지 않는 유체 제형 5보다 훨씬 양호한 뿔링 방지 내구성을 갖는다는 것을 나타낸다. 따라서 본 발명의 조성물이 향상된 점성 및 상당히 우수한 뿔링 방지 내구성을 갖는 유체를 제공한다는 것이 표 1a 및 표 1b의 데이터로부터 명백하다.

본 발명의 원칙, 바람직한 실시양태 및 작업 모드는 상기 발명의 상세한 설명에 기술되었다. 그러나, 본원에서 보호받고자 하는 본 발명은 개시된 특정 형태에 국한되는 것이 아니고, 이들은 단지 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 본 발명에 대한 변형 및 변화가, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 당해 기술 분야에 숙련된 사람에 의해 이루어질 수 있고 첨부된 도면을 포함하고자 한다.

[표 1a]

유체 제형	시험 결과				
	1	2	3	4	5
기본 첨가제 패키지	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
예 FM-1의 제형	2.50	2.50	2.50	2.50	-
금속성 첨정제, Ca 실포네이트	0.10	0.10	0.10	0.10	-
비스코플렉스(Viscoplex) 5067(MW 140,000)	4.00	4.69	4.80	4.44	4.00
비스코플렉스 8 220(MW 75,000)	5.00	6.11	6.00	5.56	5.00
엑손 솔벤트 75	-	-	-	-	-
뉴크릴(Exxon Solvent 75 Neutral)	24.00	24.25	-	-	26.5
엑손 솔벤트 100 뉴트럴	26.50	24.25	-	-	26.50
임페리얼 오일	-	-	-	-	-
IXT-5(Imperial Oil IXT-5)	-	-	51.20	-	-
페트로-캐나다 65P	-	30.00	30.00	30.00	-
페트로-캐나다 100P	-	-	-	52.00	-
PAO-4	30.00	-	-	-	30.00
합계	100.1	100.1	102.6	102.6	100.0

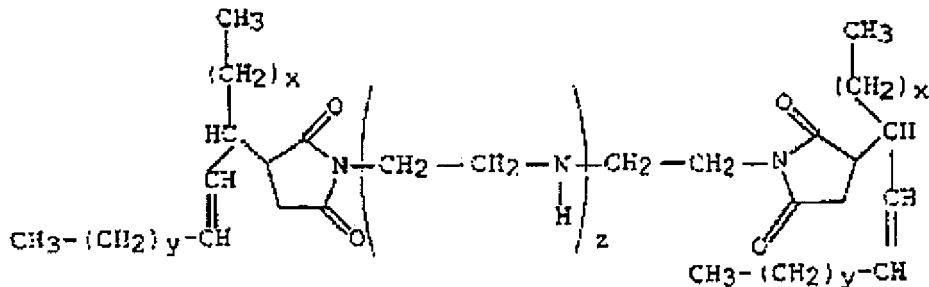
시험 결과					
새로운 유체					
유체 세정	1	2	3	4	5
동점도(100°C, mPa/sec)	7.95	7.90	7.90	8.00	7.95
브룩필드 점도(-10°C, cP)	11.500	12.400	11.400	9.680	11.100
점도(150°C, 2×10^4 sec ⁻¹ , cP)	2.95	2.95	2.95	3.00	2.91
점도(150°C, 1×10^6 sec ⁻¹ , cP)	2.71	2.83	2.79	2.76	2.73
사용된 유체					
동점도(100°C, mPa/sec)	7.41	7.40	7.50	7.46	7.42
점도(150°C, 2×10^4 sec ⁻¹ , cP)	2.72	2.75	2.73	2.82	2.74
점도(150°C, 1×10^6 sec ⁻¹ , cP)	2.69	2.72	2.73	2.69	2.69
떨림 방지 내구성 실패할 때까지 걸리는 시간	250	N/K	220	270	55
* 파라바 9330(Parabar 9330), 에손 케미칼 캄파니로부터 시판중인					

(57) 청구의 범위

청구항 1

다량의 윤활유, 및 (a) 약 175,000 원자 질량 단위 이하의 분자량을 갖는 점도 개질제, 및 (b) 하기 화학식 1의 마찰 개질제를 포함하는 소량의 첨가제 배합물을 포함하고;

20,000 센티포아즈 이하의 -40°C 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)를 갖는 동력 전달 유체 조성물;
화학식 1



상기 식에서,

x 및 y는 그 합계가 1 내지 30인 독립된 정수이고, z는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

점도 개질제가 폴리메타크릴레이트인 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

윤활유가 광유 및 폴리- α -올레핀의 혼합물인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

마찰 개질제가 x 및 y의 합계가 13이고 z가 1임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

불산화된 또는 부분산화된 숙신이미드 분산제; 및 페놀 또는 아민 산화방지제를 추가로 포함하고, 분산제, 산화방지제 및 마찰 개질제의 양이 조성물의 2.0 내지 11중량%가 되는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

100°C에서 6.8 mm²/sec 이상의 사용 전의 동점도 및 전단 후의 동점도를 갖는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

$1 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 이하의 전단율에 대해 100°C에서 6.8 mm²/sec 이상 및 150°C에서 2.6 cP 이상의 사용 전의 동점도 및 전단 후의 동점도를 갖는 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

전단 후 $1 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 이하의 전단율에 대해 100°C에서 6.8 mm²/sec 이상 및 150°C에서 2.6 cP 이상의 사용 전의 동점도 및 전단 후의 동점도를 갖는 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

윤활유가 100°C에서 약 2 내지 약 8 mm²/sec의 동점도를 갖는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

점도 개질제가 약 20,000 내지 175,000 원자 질량 단위의 분자량을 갖는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

점도 개질제가 에틸렌과 C₄ 내지 C₆ 올레핀의 공중합체인 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

금속성 청정제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

금속성 청정제가 과염기 황화 칼슘 페네이트, 과염기 칼슘 설포네이트 및 과염기 마그네슘 설포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

윤활유와 첨가제 배합물의 혼합물로부터 제조된 생성물을 포함하는 조성물.

청구항 15

제 1 항의 소량의 첨가제 배합물을 동력 전달 유체로 도입하는 단계를 포함하는, 동력 전달 유체의 저온 작동성(low temperature operability) 및 떨림 방지 내구성(anti-shudder durability)을 향상시키는 방법.